

RECHERCHES
SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
DE
QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES

THESE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR

PAR

Roman BRUM



PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1924

RECHERCHES
SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
DE
QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES

THESE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR

PAR

Roman BRUM



PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49. Boulevard Saint-Michel, 49

1924

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Berthoud et Jaquerod, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

NEUCHÂTEL, février 1924



Le Doyen,

H. RIVIER

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur A. Berthoud. Je lui exprime ma sincère gratitude pour ses conseils et pour la peine qu'il s'est donnée pour le diriger. En signe de reconnaissance jè lui dédie cette thèse.

ZURICH, janvier 1924.

ROMAN BRUM



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES

L'opinion a déjà été émise ⁽¹⁾ que les constantes critiques des mercaptans et des sulfures d'alcoyles, déterminées par Vespignani, sont vraisemblablement entachées d'erreurs. Aux raisons qui ont été données à l'appui de cette supposition, on peut en ajouter d'autres tirées d'une comparaison des constantes b de van der Waals, déduites des constantes critiques ou calculées par addition des coefficients atomiques de van Laar ⁽²⁾, et à laquelle nous reviendrons dans la discussion de nos résultats. On peut aussi relever le fait que les pressions critiques des deux isomères, le sulfure de méthyle et l'éthylmercaptan, déterminées par Vespignani diffèrent de 7 atmosphères, tandis que, d'après la loi d'additivité des constantes b et $\sqrt{a}$, elles devraient être sensiblement égales.

Des observations analogues s'appliquent à l'éther méthyléthylique $C_2H_5OCH_3$. Tandis que l'éther méthylique étudié par Briner et Cardoso et l'éther éthylique (Young), satisfont à la règle d'additivité, la constante b de l'éther méthyléthylique est égale, d'après les mesures de Nadejdine, à 0,0436, au lieu de 0,0462, valeur calculée ⁽³⁾.

Ces constatations nous ont engagé à procéder à une nouvelle étude des substances suivantes : le méthylmercaptan, le sulfure de méthyle, le sulfure d'éthyle, l'éther méthyléthylique et l'éther éthylpropylique.

Pour chacune de ces substances nous avons déterminé :

1. La température et la pression critiques.
2. La courbe des tensions des vapeurs, jusqu'au point critique.
3. Les densités à différentes températures, jusque dans le voisinage du point critique.
4. La tension superficielle à différentes températures.

⁽¹⁾ A. BERTHOUD, J. Ch. phys., 15, 3 (1917).

⁽²⁾ J. Ch. phys., 14, 3 (1916).

⁽³⁾ Les données dont il est question dans ce qui précède sont tirées des Tables de Landolt et Börnstein.

PRÉPARATION DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES

Le méthylmercaptan a été préparé par action du méthylsulfate de sodium sur le sulfhydrate de sodium en solution aqueuse. Le méthylmercaptan qui se dégage quand on chauffe est débarrassé de la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré qui l'accompagne, par lavage dans une solution d'hydrate de sodium, puis absorbé dans une solution concentrée de cet hydrate. Le sulfure de méthyle qui prend naissance en même temps que le mercaptan forme une couche liquide au-dessus de la solution alcaline et peut être séparé par un entonnoir à robinet. La solution elle-même est additionnée d'acétate de plomb, pour éliminer les dernières traces d'hydrogène sulfuré, puis filtrée. Le mercaptan est mis en liberté par addition goutte à goutte d'acide chlorhydrique, condensé dans un mélange réfrigérant, lavé à l'eau, séché sur de la potasse calcinée et soumis à une distillation fractionnée. Son point d'ébullition étant inférieur à la température ordinaire, les précautions nécessaires ont été prises pour éviter la surchauffe.

La fraction qui a été employée dans les mesures passait entre $6^{\circ},1$ et $6^{\circ},2$, sous une pression de 727 mm.

L'éthylmercaptan a été préparé de la même manière par l'action de l'éthylsulfate de sodium sur le sulfhydrate de sodium et purifié de façon analogue.

La fraction utilisée distillait à $33^{\circ},4$, sous une pression de 724 mm.

Les sulfures de méthyle ou d'éthyle qui prennent naissance en même temps que le mercaptan correspondant et qui en furent séparés, comme il vient d'être dit, furent ensuite lavés à l'eau, séchés sur du chlorure de calcium, puis rectifiés par distillation fractionnée.

La fraction employée passait entre $35^{\circ},1$ et $35^{\circ},2$ (pression de 727 mm) pour le sulfure de méthyle et entre $90^{\circ},0$ et $90^{\circ},1$ (pression de 727 mm) pour le sulfure d'éthyle.

L'éther méthyléthylique a été préparé par l'action de l'iodure d'éthyle sur le méthylate de sodium en solution dans l'alcool méthylique absolu. L'iodure était ajouté goutte à goutte au méthylate; la vapeur d'éther traversait un réfrigérant ascendant et était condensée dans un flacon placé dans un mélange réfrigérant. L'éther était ensuite lavé à l'eau, puis séché sur du sodium dans l'appareil ayant servi à sa préparation, auquel on avait ajouté, à la suite du réfrigérant, un long tube contenant du sodium en fils. Il fut ensuite fractionné en prenant les mêmes précautions qu'avec le mercaptan de méthyle. La fraction employée passait à $6^{\circ},4$, sous une pression de 724 mm.

L'éther éthylpropylique a été préparé par l'action de l'iodure de propyle sur l'éthylate de sodium. Il fut lavé à l'eau et séché sur du sodium, puis fractionné. Le liquide employé passait entre $60^{\circ},2$ et $60^{\circ},3$ sous une pression de 733 mm.

THERMOMÈTRES

Les mesures de températures ont été faites avec deux thermomètres Baudin, l'un de 0° — 110° , l'autre de 100° — 260° . Ils furent contrôlés à différentes tempé-

ratures dans la glace fondante et dans la vapeur des substances suivantes, soigneusement purifiées et en ébullition sous la pression barométrique : eau, bromobenzène, diméthylaniline, naphthaline. Pour la température critique du sulfure d'éthyle ($283^{\circ},8$), un thermomètre Anschütz a été employé. Il a été vérifié dans la vapeur de l'anhydride phtalique ($281^{\circ},8$).

Les températures d'ébullition de ces substances, sous la pression lue au baromètre, ont été prises dans les Tables de Landolt et Börnstein.

Dans toutes les mesures de températures, la correction pour la colonne émergente a été faite aussi exactement que possible.

REPLISSAGE DES TUBES

Le remplissage des tubes a toujours été fait par distillation de la substance. Le dispositif employé pour cette opération a subi de petites variations, suivant le point d'ébullition de la substance ou la destination du tube qu'il s'agissait de remplir. Dans l'essentiel, il consistait toujours en un tube de verre auquel étaient soudés les tubes à remplir, préalablement étirés à l'endroit convenable, et qui, par le jeu de deux robinets pouvait être mis en communication, soit avec le flacon contenant la substance à introduire dans le tube, soit avec une trompe à eau.

On procédait à un lavage du tube en laissant pénétrer la vapeur et en l'aspirant alternativement. Ce lavage répété une dizaine de fois, éliminait la presque totalité de l'air. Le tube était alors, par distillation, rempli un peu plus qu'il n'était nécessaire. La redistillation de l'excès de liquide avait pour effet d'entraîner les dernières traces d'air. Cette élimination de l'air a été faite avec un soin particulier pour les tubes destinés à la mesure des tensions de vapeur peu élevées, au moyen du manomètre à air libre.

TEMPÉRATURES CRITIQUES

La détermination de la température critique a été faite pour chacune des substances étudiées, à l'exception de l'éther éthylpropylique, par l'observation de la température de disparition du ménisque ou d'apparition du brouillard dans un tube de Natterer.

Pour chaque substance, 5 tubes ont été remplis, parmi lesquels on a choisi, pour les mesures définitives, ceux dans lesquels le ménisque disparaissait vers le milieu du tube.

Pour chauffer les tubes nous avons tenté au début d'employer une étuve à air du type bien connu, avec double enveloppe d'air. Mais cet appareil ne nous a pas donné satisfaction. Nous lui avons trouvé tous les défauts qui ont été déjà

énumérés par A. Berthoud ⁽¹⁾. L'étuve a alors été remplacée par un grand becher, contenant un liquide servant de bain : de l'huile pour les températures critiques relativement peu élevées, de la paraffine fondant à environ 80°, pour les températures les plus hautes. Les tubes de Natterer étaient fixés à des tiges de verre, plongeant dans le bain qui contenait le thermomètre et un agitateur et qui était chauffé simplement par un bec de gaz. En chauffant ou en refroidissant très lentement dans le voisinage du point critique, on observait, presque à la même température, la disparition du ménisque ou l'apparition du brouillard. La différence ne dépassait pas 0°,1.

La température critique de chacune des substances a été mesurée, en outre, en même temps que la pression critique, comme nous le verrons dans la suite. Celle de l'éther éthylpropylique n'a été déterminée que de cette manière. Ainsi qu'on peut le constater par le tableau 1, où sont consignés les résultats obtenus, les deux modes d'opérer donnent des nombres concordants.

TABLEAU I

Températures critiques

	1 ^{re} Méthode (tube de Natterer)						2 ^e Méthode	Moyenne
	1		2		3			
	Men.	Brouil.	Men.	Brouil.	Men.	Brouil.		
CH ₃ SH	196°,7	196°,8	196°,7	196°,7	196°,7	196°,8	196°,8	196°,8
C ₂ H ₅ SH	225°,5	225°,6	225°,6	225°,6	—	—	225°,5	225°,5
(CH ₃) ₂ S	229°,8	229°,8	229°,8	229°,9	229°,8	229°,9	229°,9	229°,9
(C ₂ H ₅) ₂ S	283°,8	283°,8	—	—	—	—	283°,8	283°,8
CH ₃ OC ₂ H ₅	164°,6	164°,7	164°,7	164°,7	—	—	164°,65	164°,7
C ₂ H ₅ OC ₃ H ₇	—	—	—	—	—	—	227°,4	227°,4

TENSION DES VAPEURS

Chacune des substances étudiées a été soumise à deux séries de mesures de la tension des vapeurs, l'une s'arrêtant vers trois atmosphères, l'autre s'étendant jusqu'à la température critique.

Mesure des faibles tensions des vapeurs. — Les tensions des vapeurs, jusqu'à 3 atmosphères environ ont été mesurées au moyen d'un manomètre à air libre.

(¹) A. BERTHOUD, H. C. A., 5, 513 (1922).

L'appareil se composait simplement de deux tubes de verre de même diamètre (environ 3 mm), contenant du mercure, reliés par un tuyau de caoutchouc et appliqués contre une règle divisée. La substance à étudier était introduite par distillation dans un des tubes qui était ensuite scellé. Ce tube était entouré d'un manchon de verre et chauffé successivement dans la vapeur de différents liquides en ébullition sous la pression atmosphérique (éther, sulfure de carbone, chloroforme, benzène, eau, toluène). Dans la mesure des tensions des vapeurs, les corrections furent faites pour les variations de la densité du mercure avec la température et pour la pression exercée par la colonne du liquide étudié. La précision des mesures ne dépasse pas cependant le millimètre.

Aux basses températures l'équilibre s'établit assez rapidement. Aux températures plus élevées, il faut attendre parfois une heure avant qu'il soit atteint. Nous avons déjà dit que des soins particuliers ont été apportés à l'élimination de l'air du tube contenant la substance. La concordance des observations faites successivement à une température donnée en faisant varier le volume de l'espace rempli par la vapeur, indiquait que l'air résiduel n'avait pas d'influence sur les résultats.

Pour les mesures à 0°, l'appareil fut modifié. La substance était contenue dans un petit ballon soudé au tube manométrique et placé dans la glace.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2.

TABLEAU II

Tensions des vapeurs mesurées au manomètre à air libre

Méthylmercaptan		Ethylmercaptan		Sulfure de méthyle	
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
0°	595 mm.	7°,9	269 mm.	0°	172 mm.
10°,2	861 »	33°,1	724 »	11°,6	296 »
16°,9	1119 »	44°,8	1085 »	20°,9	436 »
33°,3	1991 »	59°,7	1702 »	33°,4	696 »
				44°,7	1025 »
				59°,1	1572 »
Sulfure d'éthyle		Ether méthyléthylique		Ether éthylpropylique	
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
10°,8	45 mm.	0°	557 mm.	9°,3	102 mm.
33°,3	106 »	8°,3	782 »	33°,0	290 »
44°,3	160 »	16°,6	1083 »	44°,8	442 »
58°,2	271 »	23°,2	1378 »	58°,5	695 »
77°,3	502 »	30°,6	1760 »	78°,0	1247 »
98°,8	938 »				

Mesure des tensions de vapeur élevées et des pressions critiques. — Les tensions des vapeurs supérieures à quelques atmosphères ont été mesurées par la

méthode du thermomanomètre. Cette méthode consiste, comme on sait, dans l'emploi, en guise de manomètre, d'un thermomètre placé dans le tube contenant la substance à étudier et dont le réservoir est maintenu à une température constante. La pression, produite dans l'intérieur du tube par la vapeur, comprime le réservoir du thermomètre et fait monter le mercure. Le thermomètre peut ainsi jouer le rôle de manomètre.

La méthode ayant été décrite plusieurs fois, nous pouvons nous borner à ces indications ⁽¹⁾.

Nous avons employé comme manomètres deux thermomètres, l'un et l'autre divisés en 0°,1. Ils ont été étalonnés au moyen de l'ammoniaque dont la courbe des tensions de vapeur a été soigneusement déterminée par Keyes et Brownlee ⁽²⁾. Le remplissage des tubes, en vue de l'étalonnage a été effectué suivant les indications données par A. Berthoud dans ses recherches sur l'ammoniaque. Pour l'étalonnage, on a procédé exactement de la même manière que pour les mesures proprement dites. L'opération a été exécutée une première fois en novembre 1920. Les résultats sont consignés dans le tableau 3.

TABLEAU III

Etalonnage des thermo-manomètres

Thermo-manomètre 1.				Thermo-manomètre 2.			
Temp.	Division	Atmosphère	Coefficient	Temp.	Division	Atmosphère	Coefficient
0°,0	0,03	0,95	(t. vide)	0°,0	0,06	0,95	(t. vide)
36°,0	1,22	13,75	1,049	58°,6	2,72	25,10	0,888
49°,8	1,82	20,05	1,049	72°,6	3,82	35,00	0,891
61°,2	2,46	26,75	1,049	77°,6	4,27	39,20	0,896
67°,2	2,89	31,20	1,047	87°,4	5,32	48,40	0,892
80°,2	3,87	41,50	1,048	96°,0	6,36	58,00	0,897
91°,4	4,93	52,60	1,048	100°,4	6,96	63,30	0,896
96°,6	5,51	58,50	1,044	107°,0	7,80	71,00	0,898
100°,8	6,00	63,70	1,046				
107°,0	6,72	71,33	1,047				
Coefficient moyen :			1,047	Coefficient moyen :			0,894

Les mêmes opérations ont été répétées en décembre 1921 et ont donné les coefficients moyens : 1,050 et 0,895. Les variations ne dépassent guère les erreurs d'observation. Nos calculs ont été effectués avec les nombres qui figurent dans le tableau.

⁽¹⁾ PELLATON, J. Ch. phys., **13**, 426 (1915) ; BERTHOUD, J. Ch. phys., **15**, 3 (1917) et H. C. A., **5**, 513 (1922) ; CARDOSO, J. Ch. phys., **19**, 217 (1921).

⁽²⁾ J. Am. Chem. Soc., **40**, 14 (1918).

Pendant la durée des recherches, le zéro du thermomètre 1 est resté constant; celui du thermomètre 2 est monté de $-0^{\circ},03$ à $-0^{\circ},04$. Il a été tenu compte de cette variation qui correspond à environ $0,2$ atm., en considérant la date à laquelle chaque mesure a été faite.

Pour les mesures des tensions, nous avons utilisé le dispositif qui a été déjà décrit plus d'une fois par les auteurs qui ont appliqué cette méthode.

L'extrémité supérieure du tube était chauffée dans un bain de paraffine (solide ou liquide), contenue dans un flacon de verre renversé et dont le fond avait été enlevé. Le chauffage se faisait par un courant électrique passant dans un fil de nickel enroulé autour du flacon et recouvert d'une épaisse couche d'amiante, munie de deux fenêtres pour les observations. Le flacon était muni d'un couvercle en forme de boîte, livrant passage à l'agitateur et qui permettait d'aspirer la vapeur de paraffine sans produire un refroidissement exagéré. Outre le thermomètre plongeant dans le bain, deux autres étaient employés qui donnaient les températures à l'intérieur et au-dessus du couvercle, nécessaires pour calculer la correction pour la colonne émergente. Pour les raisons qui ont été données par A. Berthoud⁽¹⁾ l'extrémité supérieure du tube, introduite dans le bain, était d'un diamètre plus faible que la partie inférieure, contenant le thermo-manomètre et qui plongeait dans de la glace.

Les observations du thermo-manomètre se faisaient à la lunette et il était possible d'estimer le $0,1$ de division, correspondant à un dixième d'atmosphère environ.

La pression critique fut mesurée au moment de la disparition du ménisque et de l'apparition du brouillard. Les deux valeurs ainsi observées étaient toujours très voisines. Nous ne donnons que les moyennes.

En même temps que les pressions critiques, on déterminait aussi les températures critiques. Nous avons déjà dit que les résultats ainsi trouvés concordent avec ceux qui furent obtenus avec les tubes de Natterer.

Chaque substance a été l'objet de deux séries parallèles de mesures, en utilisant les deux thermomètres étalonnés comme manomètres, ce qui a permis de tracer, pour chaque substance deux courbes des tensions. Ces deux courbes, tracées à une grande échelle, coïncidaient presque dans tous les cas. Les deux séries de résultats que nous donnons pour le méthylmercaptopan permettent de se rendre compte du degré de concordance. Entre les deux courbes expérimentales, a été tracée une courbe moyenne sur laquelle ont été lus les « résultats moyens » qui, sauf pour le méthylmercaptopan sont seuls donnés dans les tableaux. Sur ces courbes moyennes ont été prises également les pressions pour les températures variant de 10 en 10 degrés.

(1) H. C. A., 5, 513 (1922).

TABLEAU IV
Tensions des vapeurs mesurées au thermo-manomètre

Méthylmercaptan								
Thermo-manomètre 1.		Thermo-manomètre 2.		Résultats moyens				
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	
66°,2	6,6 atm.	66°,5	6,7 atm.	60°	5,7 atm	66°,5	6,7 atm.	2,67
90 ,1	11,6	90 ,2	11,8	70	7,5	90 ,2	11,7	2,67
111 ,3	18,1	110 ,4	17,8	80	9,3	110 ,4	17,7	2,68
126 ,0	23,7	125 ,6	23,4	90	11,7	125 ,6	23,5	2,70
135 ,0	27,6	136 ,7	28,5	100	14,9	136 ,7	28,5	2,72
150 ,9	36,0	144 ,8	32,8	110	17,7	144 ,8	32,7	2,72
164 ,3	44,4	155 ,4	38,9	120	21,2	155 ,4	38,8	2,74
170 ,7	49,9	168 ,2	47,3	130	25,4	168 ,8	47,3	2,75
180 ,7	56,8	178 ,0	54,7	140	30,1	178 ,0	54,7	2,76
190 ,2	65,0	186 ,0	61,4	150	35,5	186 ,0	61,4	2,79
195 ,3	69,8	195 ,3	69,9	160	41,5	195 ,3	69,8	—
196 ,8	71,3	196 ,8	71,4	170	48,4	<i>t.</i> 196 ,8	<i>p.</i> 71,4	
				180	56,1			
				190	64,9			

TABLEAU V

Ethylmercaptan			Sulfure de méthyle			Sulfure d'éthyle		
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>f</i>
74°,0	3,3atm.	2,77	80°,0	3,7atm.	2,75	129°,8	3,0atm.	2,85
98 ,3	6,3	2,72	96 ,8	5,6	2,76	161 ,0	5,7	3,01
119 ,9	9,9	2,75	111 ,5	7,6	2,77	182 ,9	8,9	2,85
141 ,8	15,0	2,76	137 ,8	12,8	2,81	196 ,6	11,4	2,88
161 ,2	20,8	2,81	154 ,4	17,8	2,81	220 ,4	16,9	2,84
178 ,6	27,8	2,79	175 ,0	24,3	2,86	234 ,5	20,9	2,81
187 ,9	32,0	2,81	186 ,8	29,3	2,87	249 ,7	25,8	2,76
202 ,2	39,4	2,81	197 ,4	34,4	2,89	265 ,0	31,4	2,73
208 ,5	43,3	2,77	200 ,9	36,2	2,91	272 ,0	34,3	—
219 ,5	50,2	2,73	207 ,1	39,6	2,93	<i>t.</i> 283 ,8	<i>p.</i> 39,1	—
222 ,0	51,9	—	217 ,3	45,8	—			
<i>t.</i> 225 ,5	<i>p.</i> 54,2	—	225 ,4	51,4	—			
			<i>t.</i> 227 ,9	<i>p.</i> 54,6	—			

Ether méthyléthylrique			Ether éthylpropylique		
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>f</i>
67°,8	6,8 atm.	2,88	120°,4	4,6 atm.	3,09
90 ,9	11,6	2,82	139 ,8	7,0	3,12
111 ,5	17,7	2,82	165 ,0	11,6	3,11
122 ,4	21,8	2,80	191 ,4	18,4	3,11
133 ,0	26,3	2,79	204 ,1	22,5	3,15
145 ,9	32,6	2,78	220 ,9	29,2	3,22
155 ,1	37,8	2,69	225 ,6	31,3	3,22
<i>t.</i> 164 ,7	<i>p.</i> 43,4	—	227 ,0	31,9	—
			<i>t.</i> 227 ,4	<i>p.</i> 32,1	—

TABLEAU VI

Temp.	CH_3SH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
0°	570 mm.	190 mm.	175 mm.	14 mm.	560 mm.	74 mm.
10	865	294	276	25	841	117
20	1256	442	421	45	1222	178
30	1786	646	624	71	1732	263
40	2465	915	888	114	2385	380
50	4,3 atm.	1267	1222	190	4,2 atm	533
60	5,7	1718	1665	283	5,6	734
70	7,5	3,0 atm	2,9 atm.	414	7,2	994
80	9,3	3,9	3,7	583	9,2	1319
90	11,7	4,9	4,7	801	11,5	2,5 atm.
100	14,9	6,3	6,0	1075	14,2	2,9
110	17,7	7,9	7,5	1,8 atm.	17,3	3,7
120	21,2	9,8	9,2	2,4	21,0	4,7
130	25,4	12,0	11,1	3,0	25,0	5,8
140	30,1	14,5	13,4	3,8	29,6	7,2
150	35,5	17,4	16,2	4,7	34,9	8,7
160	41,5	20,6	19,0	5,8	40,6	10,6
170	48,4	25,5	22,5	7,1		12,7
180	56,1	28,5	26,4	8,5		15,3
190	64,9	33,1	31,0	10,2		17,9
200		35,8	35,8	12,0		21,2
210		44,1	41,4	14,1		24,8
220		50,4	47,8	16,5		28,8
230				19,1		
240				22,8		
250				25,2		
260				28,9		
270				32,9		
280				37,5		

DENSITÉS

Les densités de chacune des substances étudiées ont été l'objet de deux séries de mesures.

Les densités des liquides ont été déterminées à quelques températures relativement peu élevées, au moyen d'un pycnomètre formé d'un réservoir soudé à un tube capillaire portant une division en millimètres. La capacité du réservoir était d'environ 2,25 cm³ et le rayon du capillaire de 0,822 mm, correspondant à un volume moyen de 2,125 mm³ par division. L'étalonnage a été fait au mercure pour différents degrés de remplissage, ce qui a permis d'établir une courbe de corrections pour défaut de constance du diamètre du capillaire.

Après le remplissage, le pycnomètre a été scellé. Le volume du liquide a été mesuré à différentes températures et son poids a été déterminé par pesée du pycnomètre vide ou rempli, en tenant compte de la poussée de l'air.

Dans le calcul de toutes les densités dont il est question dans ce chapitre, les corrections ont été faites pour le volume du ménisque et pour la dilatation du verre.

Les densités D et d du liquide et de la vapeur aux températures plus élevées et

jusque dans le voisinage de la température critique, ont été déterminées par la méthode de Young, modifiée par Ter Gazarian ⁽¹⁾. Cette méthode consiste à remplir convenablement deux tubes de verre portant une division et dont une extrémité est renflée, puis à mesurer, dans chacun d'eux, le volume du liquide et celui de la vapeur à différentes températures bien déterminées. Les densités de l'une et de l'autre phase se calculent au moyen des formules :

$$D = \frac{p_1 v_2 - p_2 v_1}{V_1 v_2 - V_2 v_1} \quad \text{et} \quad d = \frac{p_1 V_2 - p_2 V_1}{V_2 v_1 - V_1 v_2}$$

où p_1 et p_2 représentent les poids de la substance contenue dans les tubes et V_1 , V_2 , v_1 et v_2 les volumes du liquide et de la vapeur. Les tubes utilisés avaient une longueur de 25 cm environ et ont été étalonnés au mercure, comme le pycnomètre dont il vient d'être question. Nous donnons ci-dessous leurs caractéristiques essentielles.

Tube 1 (grande ampoule)	{	Capacité jusqu'à la div. 5, 19.....	0,4348 cm ³
		Rayon moyen du capillaire.....	0,978 mm
		Volume moyen d'une division.....	3,006 mm ³
Tube 2 (petite ampoule)	{	Capacité jusqu'à la div. 1, 43.....	0,1413 cm ³
		Rayon moyen du capillaire.....	0,843 mm
		Volume moyen d'une division.....	2,233 mm ³

Pour obtenir la capacité totale d'un tube de Young scellé, il a été procédé suivant la méthode ordinaire qui consiste à déterminer à la même température la position du ménisque dans le tube debout, puis dans le tube renversé.

Le poids de la substance contenue dans chaque tube a été calculé d'après sa densité déterminée au pycnomètre et d'après le volume du liquide mesuré à la température du laboratoire. Dans ce calcul, il a été tenu compte du poids de la vapeur, dont la densité peut être estimée avec une approximation suffisante d'après le poids moléculaire et la tension des vapeurs à la température considérée, en appliquant les lois des gaz parfaits. Les résultats ainsi obtenus ont été contrôlés par pesée du tube rempli et du tube vidé. Ainsi qu'on peut s'en rendre compte par les résultats consignés dans les tableaux 8, les poids obtenus par ces deux méthodes concordent bien.

Le dispositif employé pour chauffer les tubes était celui utilisé par Ter Gazarian ⁽²⁾ dans ses recherches sur les densités orthobares des nitriles et par Berthoud ⁽³⁾ dans son étude du trioxyde de soufre. Les substances dans la vapeur desquelles les tubes ont été chauffés sont les suivantes : benzène, eau, chlorobenzène, bromobenzène et naphtaline. Les températures d'ébullition de ces substances sous les différentes pressions, mesurées avec un manomètre à air libre, ont été prises dans les Tables de Landolt et Börnstein. Pour la naphtaline, nous avons utilisé les tensions de vapeurs mesurées par Crafts ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ J. Ch. phys., **4**, 140 (1906).

⁽²⁾ Loc. cit.

⁽³⁾ H. C. A., **5**, 513 (1922).

⁽⁴⁾ J. Ch. phys., **11**, 429 (1913).

Aux basses températures, l'équilibre s'établit assez rapidement dans les tubes de Young, mais aux températures élevées, il faut attendre parfois une demi-heure avant qu'il soit atteint.

Les densités critiques qui figurent dans les tableaux des résultats ont été obtenues par une extrapolation fondée sur la règle du diamètre rectiligne, dont il sera question dans la discussion des résultats.

TABLEAU VII
Densités mesurées au pycnomètre

CH ₃ SH		C ₂ H ₅ SH		(CH ₃) ₂ S		(C ₂ H ₅) ₂ S		CH ₃ OC ₂ H ₅		C ₂ H ₅ OC ₃ H ₇	
<i>t</i>	D	<i>t</i>	D	<i>t</i>	D	<i>t</i>	D	<i>t</i>	D	<i>t</i>	D
0	0,8961	0	0,8623	0	0,8720	0	0,8563	0	0,7260	0	0,7546
26,3	0,8589	15,4	0,8454	15,8	0,8547	13,8	0,8430	13,6	0,7062	9,9	0,7425
35,5	0,8472	23,7	0,8357	32,0	0,8347	29,1	0,8279	21,1	0,6973	37,2	0,7129
49,7	0,8267	31,7	0,8259	43,3	0,8211	38,5	0,8183	32,3	0,6825	58,5	0,6880
78,4	0,7840	38,7	0,8162	51,7	0,8108	49,8	0,8065	41,9	0,6701	78,0	0,6638
		48,4	0,8043	58,8	0,8023	59,9	0,7952	50,7	0,6570		
		78,4	0,7652	60,0	0,8017	79,6	0,7756				
						98,7	0,7552				

TABLEAU VIII
Densités orthobares mesurées par la méthode de Young

Méthylmercaptan			Ethylmercaptan		
<i>t</i>	D	<i>d</i>	<i>t</i>	D	<i>d</i>
92°,7	0,7612	0,0115	0°	0,8623	0,0006
116,5	0,7214	0,0245	99,7	0,7342	0,0118
131,1	0,6896	0,0381	118,6	0,7070	0,0185
136,8	0,6765	0,0438	128,0	0,6947	0,0211
144,3	0,6581	0,0536	139,8	0,6729	0,0297
150,4	0,6422	0,0615	154,8	0,6456	0,0402
154,4	0,6317	0,0688	164,5	0,6234	0,0494
161,2	0,6103	0,0820	179,6	0,5913	0,0633
169,3	0,5825	0,1006	190,4	0,5617	0,0801
176,8	0,5490	0,1213	200,5	0,5322	0,0962
182,1	0,5227	0,1393	210,1	0,4986	0,1180
191,1	0,4686	0,1873	216,2	0,4691	0,1404
196,8			218,3	0,4547	0,1501
		<i>d_c</i> 0,3315	225,5		<i>d_c</i> 0,2996

Capacité, tube 1 : 1,0813 cm³ à 15°
» » 2 : 0,7488 » »
Poids de la substance :
Tube 1 : calc. 0 gr. 4460, pesé, 0 gr. 4463
» 2 : » 0 gr. 1706, » 0 gr. 1708

Capacité, tube 1 : 1,1027 cm³ à 15°,2
» » 2 : 0,7412 » »
Poids de la substance :
Tube 1 : calc. 0 gr. 4159, pesé 0 gr. 4163
» 2 » 0 gr. 1769 » 0 gr. 1772

TABLEAU VIII (suite)

Sulfure de méthyle			Sulfure d'éthyle		
<i>t</i>	D	<i>d</i>	<i>t</i>	D	<i>d</i>
0°	0,8720	—	0°	0,8563	0,0001
98 ,9	0,7490	0,0102	109 ,5	0,7435	0,0036
119 ,8	0,7210	0,0173	126 ,6	0,7239	0,0041
129 ,8	0,7066	0,0206	134 ,6	0,7156	0,0046
139 ,7	0,6897	0,0267	142 ,9	0,7061	0,0061
148 ,1	0,6758	0,0301	149 ,8	0,6969	0,0084
154 ,4	0,6641	0,0359	154 ,0	0,6915	0,0094
162 ,3	0,6484	0,0417	165 ,1	0,6771	0,0103
172 ,0	0,6266	0,0529	175 ,0	0,6632	0,0140
180 ,8	0,6081	0,0616	183 ,7	0,6512	0,0168
183 ,6	0,6011	0,0661	194 ,1	0,6338	0,0242
192 ,2	0,5796	0,0783	204 ,4	0,6174	0,0308
199 ,7	0,5601	0,0908	210 ,0	0,6072	0,0362
205 ,8	0,5403	0,1041	215 ,4	0,5966	0,0418
210 ,5	0,5251	0,1145	225 ,0	0,5800	0,0482
216 ,1	0,5037	0,1320	233 ,5	0,5626	0,0660
220 ,7	0,4833	0,1474	243 ,3	0,5401	0,0693
229 ,9		<i>d</i> , 0,3089	252 ,4	0,5168	0,0806
			262 ,9	0,4848	0,0997
			272 ,9	0,4440	0,1319
			283 ,8		<i>d</i> , 0,2842

Capacité, tube 1 : 1,0312 cm³» 2 : 0,7424 cm³

Poids de la substance :

Tube 1 : calc. 0 gr. 4214, pesé, 0 gr. 4210

» 2 » 0 gr. 1777, » 0 gr. 1772

Capacité, tube 1 : 1,0252 cm³» 2 : 0,6157 cm³

Poids de la substance :

Tube 1 : calc. 0 gr. 4118, pesé 0 gr. 4116

» 2 » 0 gr. 1714, » 0 gr. 1713

Ether méthyléthylque			Ether éthylpropylique		
<i>t</i>	D	<i>d</i>	<i>t</i>	D	<i>d</i>
0°	0,7260	0,0024	0°	0,7546	0,0002
78 ,3	0,6142	0,0233	108 ,4	0,6220	0,0206
94 ,5	0,5883	0,0311	121 ,2	0,6047	0,0241
119 ,3	0,5406	0,0521	130 ,8	0,5898	0,0290
130 ,0	0,5160	0,0654	140 ,6	0,5775	0,0317
138 ,4	0,4927	0,0791	148 ,1	0,5680	0,0339
145 ,2	0,4690	0,0953	154 ,6	0,5579	0,0376
150 ,2	0,4488	0,1116	161 ,5	0,5451	0,0422
154 ,5	0,4306	0,1251	170 ,4	0,5312	0,0473
158 ,2	0,4136	0,1406	189 ,7	0,5093	0,0577
164 ,7		<i>d</i> , 0,2722	192 ,4	0,4859	0,0708
			202 ,8	0,4577	0,0878
			209 ,7	0,4365	0,1020
			216 ,2	0,4055	0,1230
			218 ,9	0,3915	0,1337
			220 ,5	0,3839	0,1393
			227 ,4		<i>d</i> , 0,2601

Capacité, tube 1 : 1,1200 cm³ à 0°

» 2 : 0,7547 »

Poids de la substance :

Tube 1 : calc. 0 gr. 3312, pesé, 0 gr. 3304

» 2 » 0 gr. 1504 » 0 gr. 1499

Capacité : tube 1 : 0,9945 cm³

» 2 : 0,6185 »

Poids de la substance :

Tube 1 : calc. 0 gr. 3181, pesé, 0 gr. 3186

» 2 : » 0 gr. 1311 » 0 gr. 1314

TENSION SUPERFICIELLE

La tension superficielle de chacune des substances étudiées a été déterminée par la méthode des ascensions capillaires au moyen du dispositif utilisé par Ramsay et Shields. Le rayon du capillaire (0,0224 mm.), a été déduit de l'ascension du benzène et de l'eau, dont les constantes superficielles sont connues. Le tube contenant la substance et le capillaire était chauffé et maintenu à température constante dans la vapeur d'éther, de sulfure de carbone, de chloroforme ou de benzène. Pour les températures voisines de 10°, l'eau du robinet a été employée. Les mesures de la hauteur du liquide dans le capillaire se faisaient au moyen d'un cathétomètre permettant d'estimer le 1/100 de millimètre.

Les résultats sont consignés dans le tableau 9 où D et d représentent les densités du liquide et de la vapeur, γ la tension superficielle.

$$\gamma = \frac{r \left(h + \frac{2}{3} \right) (D - d)}{2} 981,$$

comptée en dynes/cm, et K la constante d'Eötvös, calculée d'après la relation :

$$K = \frac{\gamma_1 (Mv_1)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 (Mv_2)^{\frac{2}{3}}}{T_2 - T_1}.$$

TABLEAU IX

Tensions superficielles

Méthylmercaptan

Températures	$h + \frac{r}{3}$ en cm.	D	d	γ	$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}$	K
9°,8	2,735	0,8824	0,0026	26,44	379,6	2,11
33,3	2,414	0,8500	0,0047	22,42	330,0	2,08
43,5	2,275	0,8348	0,0056	20,73	308,8	

Ethylmercaptan

11,5	2,743	0,8500	0,0011	25,59	446,6	2,12
32,8	2,495	0,8240	0,0025	22,52	401,4	2,10
77,6	1,958	0,7660	0,0072	16,32	305,4	

Sulfure de méthyle

11,1	2,807	0,8598	0,0006	26,50	459,1	2,14
32,9	2,553	0,8340	0,0022	23,33	412,5	2,00
57,7	2,261	0,8040	0,0042	19,87	360,0	

TABLEAU IX (suite)

Températures	$h + \frac{r}{3}$ en cm.	D	d	γ	$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}$	K
<i>Sulfure d'éthyle</i>						
11,5	2,937	0,8460	0,0002	27,29	612,8	
33,2	2,745	0,8230	0,0004	24,81	567,4	2,09
58,7	2,519	0,7966	0,0012	22,01	514,5	2,06
77,4	2,346	0,7774	0,0019	19,99	474,8	2,03
<i>Ether méthyléthylique</i>						
7,9	2,243	0,7160	0,0041	17,54	336,0	
33,5	1,915	0,6802	0,0101	14,10	279,4	2,21
45,5	1,759	0,6640	0,0121	12,60	253,7	2,14
<i>Ether éthylpropylique</i>						
9,3	2,563	0,7442	0,0003	20,95	481,0	
33,0	2,339	0,7178	0,0010	18,43	433,7	2,03
45,0	2,224	0,7044	0,0022	17,16	409,1	2,05
59,0	2,089	0,6880	0,0033	15,72	380,6	2,04

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Points d'ébullition. — Les températures d'ébullition sous pression de 760 mm. de mercure ont été déduites des courbes des tensions de vapeur mesurées au manomètre à air libre, en utilisant aussi les points d'ébullition sous la pression barométrique, déterminés en purifiant les substances par distillation fractionnée.

Les résultats sont consignés dans le tableau 10, avec les températures critiques et les valeurs du rapport T_{eb}/T_c qui, suivant la règle de Guldberg-Guye, est à peu près constant. Pour les substances organiques van Laar a trouvé que sa valeur moyenne est égale à 0,640. On remarquera que le méthylmercaptop donne un quotient notablement inférieur à la moyenne. Cette substance a sensiblement le même point d'ébullition que le méthyléthyléther dont la température critique est inférieure d'environ 30°.

TABLEAU X

	t_{eb}	T_{eb}	T_c	T_{eb}/T_c
CH_3SH	7°,6	280°,6	469°,8	0,598
C_2H_5SH	34°,7	307°,7	498°,6	0,616
$(CH_3)_2S$	36°,2	309°,2	502°,9	0,615
$(C_2H_5)_2S$	91°,6	364°,6	556°,8	0,655
$CH_3OC_2H_5$	7°,9	280°,9	437°,7	0,642
$C_2H_5OC_2H_5$	61°,4	334°,4	500°,4	0,670

Relation de van der Waals. — Le coefficient f de la relation de van der Waals,

$$\log \frac{p_c}{p} = f \cdot \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)$$

est sensiblement constant pour chacune des substances étudiées (voir tableaux 4 et 5) et reste voisin de la valeur moyenne (2,95), qui caractérise les substances normales. L'éthylpropyléther seul donne une valeur supérieure à la moyenne.

Droite de Ramsay. — Si on représente par T et $T_{aq.}$ les températures auxquelles une substance donnée et l'eau ont la même tension de vapeurs et si on porte en abscisses les $T_{aq.}$ et en ordonnées les rapports $T_{aq.}/T$, on obtient une droite. Cette relation se vérifie pour chacune des substances étudiées.

Chaleur de vaporisation et règle de Trouton. — La chaleur de vaporisation au point d'ébullition a été calculée d'après la courbe des tensions des vapeurs, au moyen de la relation thermodynamique :

$$L = TM(V - v) \frac{dp}{dt}.$$

Pour obtenir le rapport dp/dt , au point d'ébullition, nous avons calculé pour chaque substance, en prenant en considération seulement les tensions mesurées au manomètre à air libre, les constantes A , B et C de la relation générale :

$$\log p = \frac{A}{T} + B \log T + C$$

qui permet de représenter fidèlement les courbes des tensions. Par différentiation de cette égalité, on obtient la relation :

$$\frac{dp}{dt} = p \cdot \ln 10 \left(-\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T \log e} \right)$$

au moyen de laquelle on peut calculer la valeur de dp/dt à une température donnée.

Dans le tableau 11 sont consignées les valeurs des constantes A , B et C , les chaleurs moléculaires de vaporisation L , ainsi que les rapports L/T . Ces derniers prennent, pour plusieurs des substances étudiées, une valeur un peu supérieure au nombre 21 qui, d'après la règle de Trouton, caractérise les liquides normaux.

TABLEAU XI

Substances	A	B	C	L	L/T
CH_3SH	— 2009,4	— 5,067	22,455	6370 calc.	22,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	— 3731,7	— 16,656	56,455	6885	22,4
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	— 2535,5	— 8,190	31,480	6580	21,3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	— 1926,2	— 1,757	12,669	7535	20,7
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	— 2249,2	— 7,159	28,425	6230	22,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	— 2440,3	— 6,395	26,326	6910	20,7

Densités critiques et règle de Mathias. — Nous avons tracé pour chacune des substances étudiées, la courbe des densités, à une grande échelle, et constaté que la règle du diamètre rectiligne se vérifie très exactement, jusque tout près de la température critique, où se produit une légère incurvation.

La densité critique a été obtenue suivant le procédé ordinaire, par extrapolation, en prolongeant le diamètre rectiligne jusqu'à sa rencontre avec la parallèle à l'axe des densités ayant comme abscisse la température critique.

Les densités critiques sont consignées dans le tableau 12, ainsi que les valeurs du rapport $D_c/D_{th.}$ de la densité critique réelle à la « densité critique théorique », calculée au moyen de la relation :

$$D_{th.} = \frac{Mp_c}{22140(1 + \alpha t_c)},$$

soit en supposant les lois des gaz parfaits applicables jusqu'au point critique. On voit que ces rapports s'éloignent peu de la moyenne 3,6, trouvée pour les liquides normaux.

TABLEAU XII

Substances	D_c	$D_c/D_{th.}$	β	Substances	D_c	$D_c/D_{th.}$	β
CH_3SH	0,3315	3,62	-0,000647	$(C_2H_5)_2S$	0,2842	3,69	-0,000508
C_2H_5SH	0,2996	3,65	-0,000585	$CH_3OC_2H_5$	0,2722	3,75	-0,000559
$(CH_3)_2S$	0,3089	3,77	-0,000553	$C_2H_5OC_2H_5$	0,2601	3,77	-0,000516

Dans le même tableau, nous donnons les valeurs du coefficient angulaire du diamètre rectiligne, dont l'équation est :

$$D_m = D_m^0 + \beta t$$

où D_m^0 représente la moyenne des densités du liquide et de la vapeur, au zéro centigrade.

Tensions superficielles. — On voit dans le tableau 9 que, pour chacune des substances étudiées, la constante K d'Eötvös a une valeur voisine de 2,12 qui caractérise les liquides normaux.

Constantes a et b de van der Waals. — Ces constantes ont été calculées au moyen des relations :

$$a = \frac{27 T_c^2}{64.273^2 \cdot \bar{p}_c} \quad b = \frac{T_c}{8.273 \cdot p_c}.$$

Le caractère additif de la constante b est connu depuis longtemps ; celui de $\sqrt{a}$ a été mis en évidence plus récemment par van Laar qui a admis, pour les éléments qui nous intéressent, les coefficients suivants :

	$\sqrt{a} \cdot 10^3$	$b \cdot 10^6$
C (dans hydrocarbures)	0	100
H »	1,6	14
O »	2,7	50 ou 70
S »	6,3	125

Dans les hydrocarbures, le carbone est, d'après van Laar, totalement soustrait à l'attraction par les atomes qui l'entourent et qui l'ont écran. Son coefficient atomique pour $\sqrt{a}$ est donc nul.

Nous avons réuni dans le tableau 13 les valeurs des pressions et des températures critiques obtenues par différents auteurs, ainsi que celles de a , $\sqrt{a}$ et b qui s'en déduisent et qui ont été calculées au moyen des coefficients atomiques de van Laar. Afin de permettre une vue d'ensemble plus complète, nous avons fait entrer dans ce tableau, les éthers méthylque et éthylique, dont les constantes critiques ont été soigneusement déterminées par Briner et Cardoso et par Young.

TABLEAU XIII

Substances	t_c	P_c	$b \cdot 10^6$ obs.	$b \cdot 10^6$ calc. v. Laar	$a \cdot 10^6$ obs.	$\sqrt{a} \cdot 10^3$ obs.	$\sqrt{a} \cdot 10^3$ calc. v. Laar
CH ₃ SH	196°,8	71,4	300	281	1750	13,2	12,7 B. et B.
C ₂ H ₅ SH	228°,3	63,5	361	409	2240	15,0	15,9 V.
»	225°,5	54,2	421	»	2595	16,1	» B. et B.
(CH ₃) ₂ S	231°,3	56,14	411	409	2564	16,0	15,9 V.
»	229°,9	54,5	422	»	2624	16,2	15,9 B. et B.
(C ₂ H ₅) ₂ S	284°,6	47,1	542	665	3737	19,3	22,3 V.
»	283°,8	39,1	652	»	4488	21,2	» B. et B.
CH ₃ OCH ₃	127°,1	53,0	346	334	1730	13,2	12,3 B. et C.
CH ₃ OC ₂ H ₅	168°,4	46,3	436	462	2381	15,4	15,5 N.
»	164°,7	43,4	462	»	2496	15,8	» B. et B.
(C ₂ H ₅) ₂ O	193°,8	35,6	600	590	3464	18,6	18,7 Y.
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	227°,4	32,1	713	718	4415	21,0	21,9 B. et B.

V = Vespignani, N = Nadejdine, B et C = Briner et Cardoso, Y = Young, B et B = Berthoud et Brum.

On voit que nos résultats, particulièrement en ce qui concerne la pression critique, diffèrent notablement de ceux de Vespignani et de Nadejdine. Pour l'éther méthyléthylique, la différence atteint presque 3 atmosphères et elle s'élève à plus de 9 dans le cas de l'éthylmercaptan.

D'une manière générale les valeurs de b déduite de nos mesures satisfont beaucoup mieux à la règle d'additivité, que celles de Vespignani ou Nadejdine. Tous les gros écarts disparaissent. Il n'en subsiste de notable que pour le méthylmercaptan. La concordance serait un peu meilleure dans le cas des mercaptans et des sulfures, si on prenait pour coefficient atomique du soufre un nombre un peu supérieur à 125, admis par van Laar sur la base d'un matériel expérimental assez maigre, par exemple 130.

Observons aussi qu'en attribuant, comme nous l'avons fait, au coefficient de l'oxygène la valeur 50, admise par van Laar pour l'oxygène du groupe OH, la concordance est meilleure qu'avec la valeur 70 qu'il attribue à l'oxygène doublement lié au carbone.

Ainsi qu'il était à prévoir, les deux isomères, le sulfure de méthyle et l'éthylmercaptan ont des pressions critiques presque égales.

En ce qui concerne les $\sqrt{a}$, la règle d'additivité se vérifie approximativement. On remarquera cependant que dans les deux séries de substances étudiées, les valeurs observées sont trop faibles dans les premiers termes et trop fortes dans les supérieurs.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

La courbe des tensions des vapeurs, la courbe des densités du liquide et de la vapeur, les tensions superficielles, la température, la pression et la densité critiques ont été déterminées pour chacune des substances suivantes : le méthylmercaptop, l'éthylmercaptop, le sulfure de méthyle, le sulfure d'éthyle, l'éther méthyl-éthylque, l'éther éthylpropylque.

Pour chacune de ces substances, la chaleur moléculaire de vaporisation a été calculée d'après la courbe des tensions de vapeur.

Les constatations suivantes ont été faites :

Les coefficients f de la formule de van der Waals varient peu avec la température et sont voisins de la valeur moyenne 2,93. L'éther éthylpropylque donne toutefois un coefficient un peu trop élevé.

La règle de Ramsay relative au rapport $T_{aq.}/T$ se vérifie pour les six substances étudiées.

La règle de Trouton est approximativement satisfaite. Le rapport L/T prend cependant pour quelques-unes des substances des valeurs un peu trop élevées.

Toutes les substances étudiées suivent la loi du diamètre rectiligne.

Les rapports $D_c/D_{th.}$ s'écartent peu de la moyenne 3,6, trouvée par Young pour les liquides normaux.

Les coefficients K de la formule d'Eötvös sont tous très voisins du nombre 2,12 qui caractérise les liquides normaux.

Les constantes b de van der Waals satisfont à la règle d'additivité.

Dans les deux séries de substances étudiées, les valeurs de $\sqrt{a}$ calculées par addition des coefficients atomiques de van Laar sont un peu trop faibles pour les premiers termes et un peu trop fortes pour les termes supérieurs.

De l'ensemble de tous ces faits on peut conclure que les substances étudiées sont normales.



IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris. — 834.
